

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-148915

(43) 公開日 平成6年(1994)5月27日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 1 2	9221-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願平4-298561	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)11月9日	(72) 発明者	林田 茂 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72) 発明者	森下 芳伊 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72) 発明者	秋元 孝之 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(74) 代理人	弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

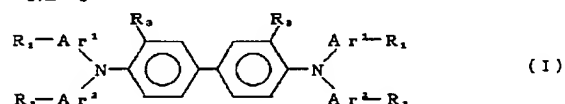
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体製造用塗布液及びこれを用いた電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 帯電性、暗減衰が良好で感度が高い電子写真感光体を作製するための電子写真感光体作製用塗布液を提供する。

【構成】 電子写真感光体の電荷輸送層用塗布液に一般式 (I) で表わされる含フッ素 N, N, N', N' - テトラアリールベンジジン誘導体及び非ハロゲン溶剤を用いる。

【化1】



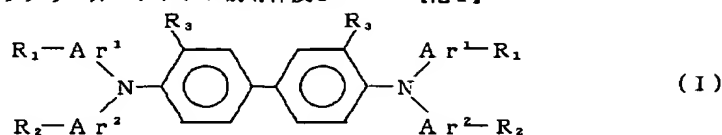
〔ただし、式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基を表わし、R₁及びR₂のうち少なくとも一方は、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基であり、2個のR₃は、それぞれ独立して水素原子、又はアルキル基を表わし、Ar¹及びAr²は、それぞれ独立してR₁及び

R₂以外の置換基を有してもよいアリール基を表わす]

2

*非ハロゲン溶剤を含有する電子写真感光体製造用塗布液。

【化1】



※N', N' - テトラフェニルベンジジン, N, N' - ジフェニル-N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - ベンジジン, N, N' - N' - テトラキス (4 - メチルフェニル) - ベンジジン, N, N' - ジフェニル-N, N' - ビス (4 - メトキシフェニル) - ベンジジンなどが知られているが、これらのベンジジン誘導体は、非ハロゲン溶剤や結合剤に対する溶解度が低い、また、比較的酸化されやすいという欠点がある。つまり、非ハロゲン溶剤や結合剤に対する溶解度が低いために、電荷輸送層を形成するための塗布液を調製することが困難であったり、塗膜作成時にベンジジン誘導体の結晶が析出してしまふことがある。また、電荷輸送層を良好な塗膜として形成できた場合でも、ベンジジン誘導体の耐酸化性が劣るために、くり返し使用した場合に帯電性、暗減衰、感度及び画質等が低下してしまうという欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術における問題点を改善し、感度が高く、繰り返し使用しても帯電性、暗減衰、感度、画質等が経時的に劣化しない電子写真感光体を作製するために非ハロゲン溶剤に対する溶解性に優れる新規な化合物である含フッ素N、N、N'、N'-テトラアリールベンジジン誘導体及び非ハロゲン溶剤を含有する電子写真感光体製造用塗布液及びこれを用いた電子写真感光体を提供するものである。

【0006】

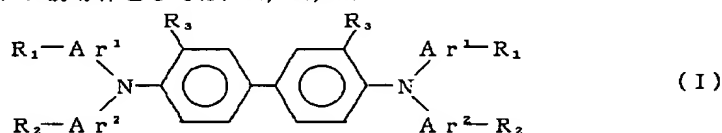
【課題を解決するための手段】本発明は、一般式（Ⅰ）
 で表わされる含フッ素N、N、N'、N'-テトラアリ
 ールベンジジン誘導体及び非ハロゲン溶剤を含有する電
 子写真感光体製造用塗布液に関する。

【化2】

$$\begin{array}{c} \text{Ar}^1 - \text{R}_1 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{Ar}^2 - \text{R}_2 \end{array} \quad (I)$$

アルキル基又はフルオロアルコキシ基であり、2個のR₃は、それぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表わし、Ar¹及びAr²は、それぞれ独立してR₁及びR₂以外の置換基を有してもよいアリール基を表わす] また、

50

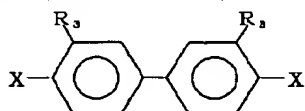


〔ただし、式中R₁及びR₂は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基を表わし、R₁及びR₂のうち少なくとも一方は、フルオロ

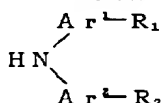
3

本発明は、光導電層が上記の電子写真感光体製造用塗布液を用いて製造される電子写真感光体に関する。

【0007】以下、本発明について詳述する。一般式(I)で表わされる含フッ素N, N, N', N'-テト*



〔ただし、式中、2個のR₃は、前記一般式(I)におけると同意義であり、Xはヨウ素又は臭素を表わす〕で表わされるハロゲン化ビフェニル誘導体と一般式(II)*



〔ただし、式中、R₁、R₂、Ar¹及びAr²は前記一般式(I)におけると同意義である〕で表わされるジアリールアミン化合物とを銅系触媒(銅粉末、酸化銅、ハロゲン化銅等の銅化合物)及び塩基性化合物(炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の炭酸塩又は水酸化物)の存在下で、無溶媒又は有機溶媒(ニトロベンゼン、ジクロロベンゼン、キノリン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等)の共存下で、180~260℃で5~30時間加熱攪拌した後、反応混合物を塩化メチレンやトルエンなどの有機溶剤に溶解し、不溶物を分離、溶剤を留去した後、残留物をアルミナカラム等で精製し、ヘキサン、シクロヘキサン等で再結晶することにより一般式(I)で表わされる含フッ素N, N, N', N'-テトラアリールベンジジンを製造することができる。

【0008】また、ハロゲン化ビフェニル誘導体、ジアリールアミン化合物、銅系触媒及び塩基性化合物の使用量は、通常化学量論量を使用すればよいが、好ましくは、ハロゲン化ビフェニル誘導体1モルに対して、ジアリールアミン化合物2~3モル銅系触媒0.5~2モル、塩基性化合物1~2モルの範囲で使用すればよい。

【0009】一般式(I)におけるR₁、R₂、Ar¹及びAr²としては、例えば、次のようなものがあげられる。R₁及びR₂としては、それぞれ独立して、水素原子、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、tert-ブチル等のアルキル基、メトキシ、

4

*ラアリールベンジジン誘導体は、例えば、次のように製造することができる。

一般式(II)

【化3】

(II)

※I) 10 【化4】

(III)

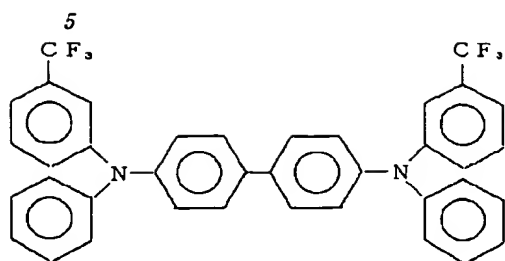
エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ等のアルコキシ基、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル等のフルオロアルキル基、トリフルオロメトキシ、2, 2-ジフルオロエトキシ、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ、1H, 1H-ペンタフルオロプロポキシ、ヘキサフルオロ-iso-プロポキシ、1H, 1H-ヘプタフルオロプロポキシ、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロプロポキシ等のフルオロアルコキシ基があげられ、R₁及びR₂の少なくとも一方は、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基とされる。Ar¹及びAr²としては、例えば、それぞれ独立してR₁及びR₂以外の置換基を有してもよいフェニル、ビフェニル、ターフェニル、ナフチル等のアリール基があげられ、R₁及びR₂以外の置換基としては、例えば、塩素、フッ素等のハロゲン原子、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、tert-ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ等のアルコキシ基、フェニル、トリル等のアリール基があげられ、2個以上の置換基で置換されていてもよい。

【0010】本発明における一般式(I)で表わされる含フッ素N, N, N', N'-テトラアリールベンジジン誘導体としては、例えば、次のような化合物があげられる。

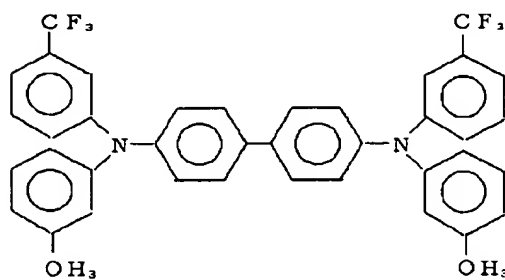
【0011】

【化5】

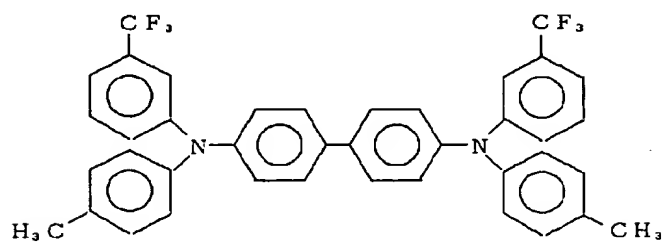
(4)



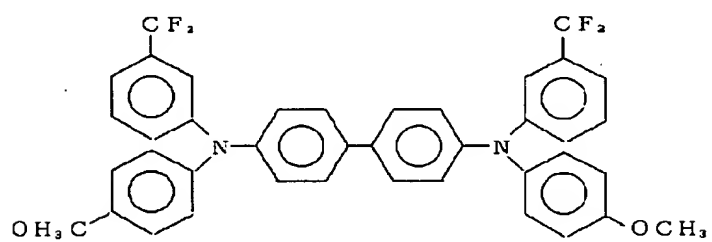
(I-1)



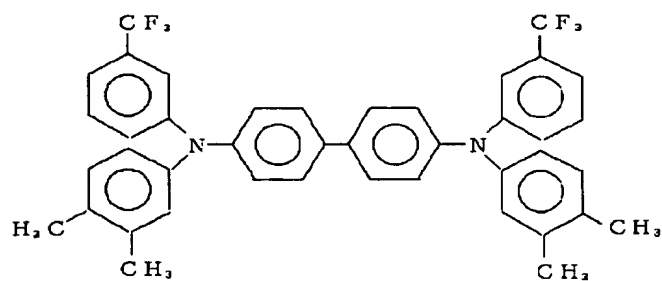
(I-2)



(I-3)



(I-4)



(I-5)

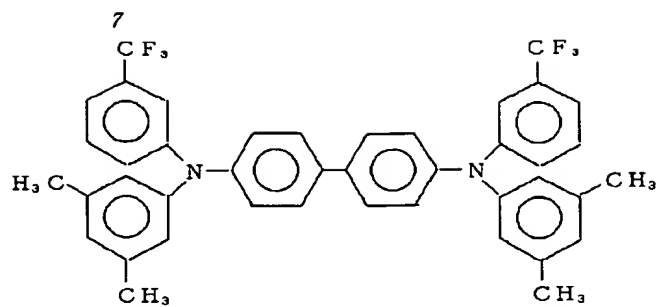
[0012]

[化6]

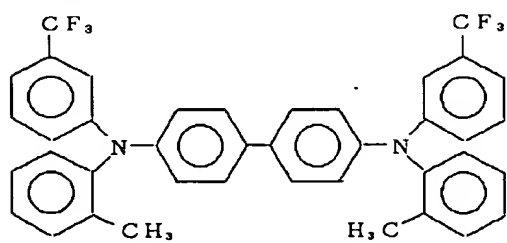
(5)

特開平6-148915

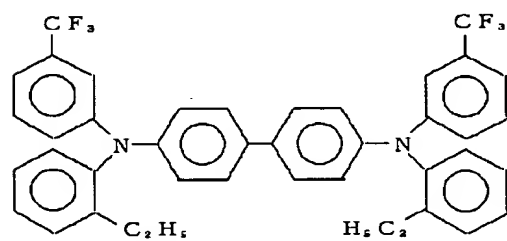
8



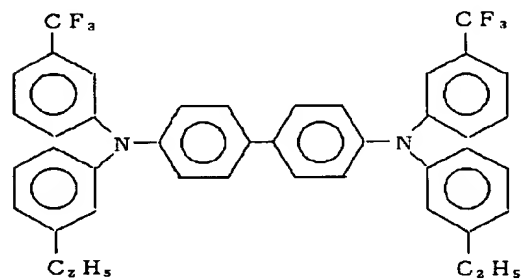
(I-6)



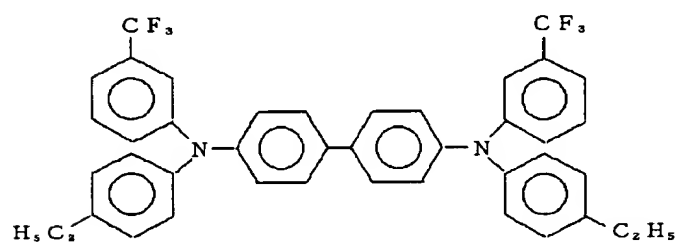
(I-7)



(I-8)



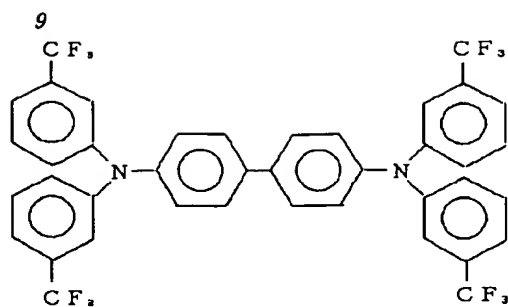
(I-9)



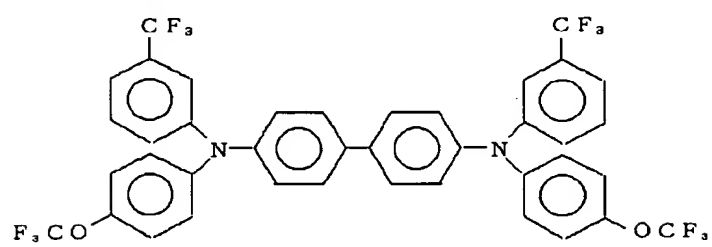
(I-10)

[0013]

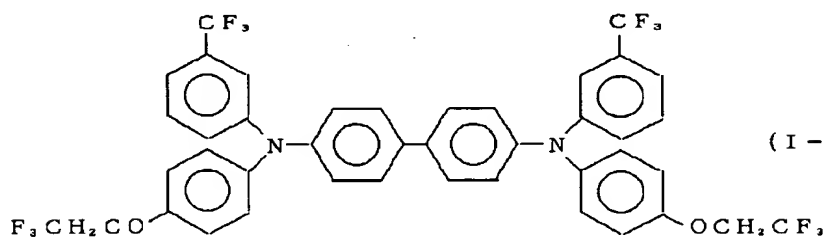
[化7]



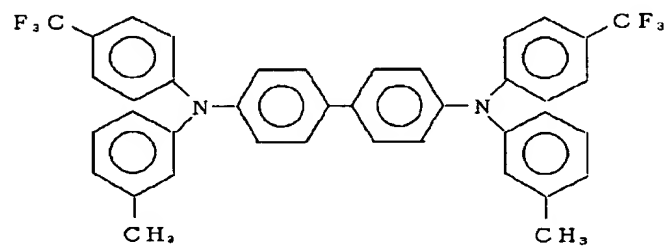
(I-11)



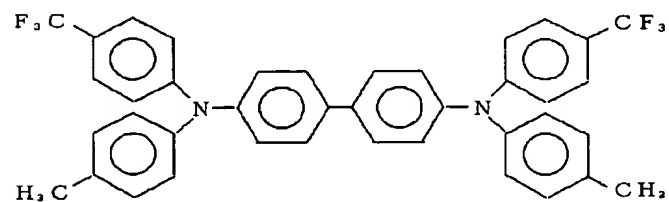
(I-12)



(I-13)



(I-14)



(I-15)

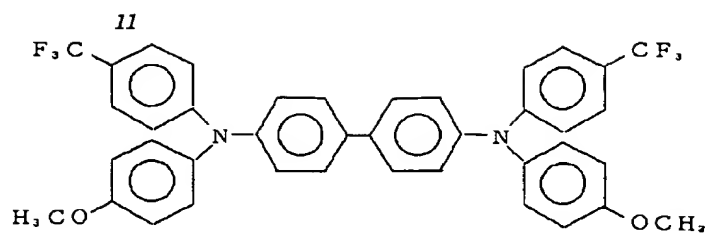
【0014】

40 【化8】

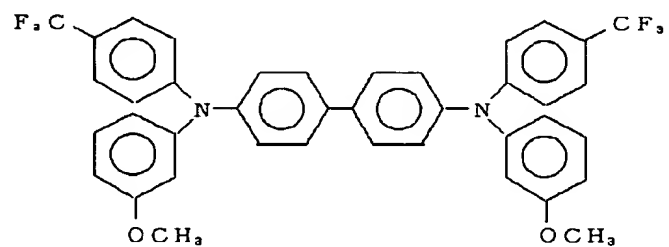
(7)

特開平6-148915

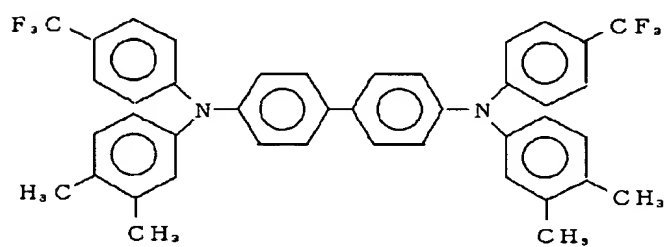
12



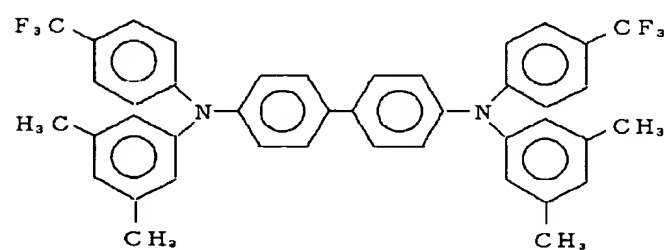
(I-16)



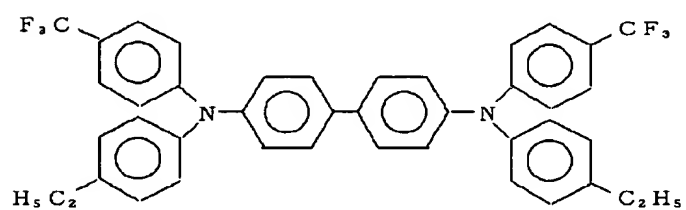
(I-17)



(I-18)



(I-19)



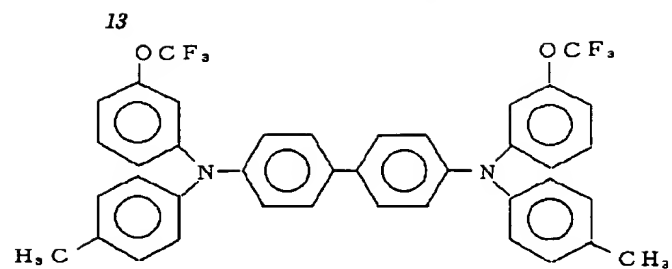
(I-20)

【0015】

【化9】

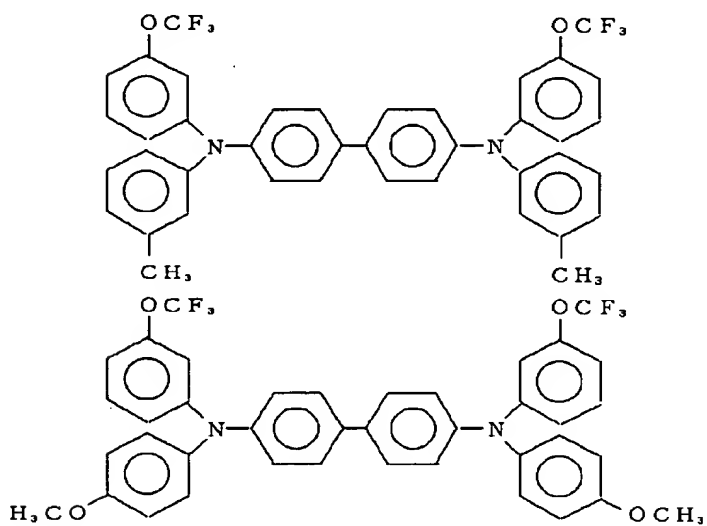
(8)

特開平6-148915

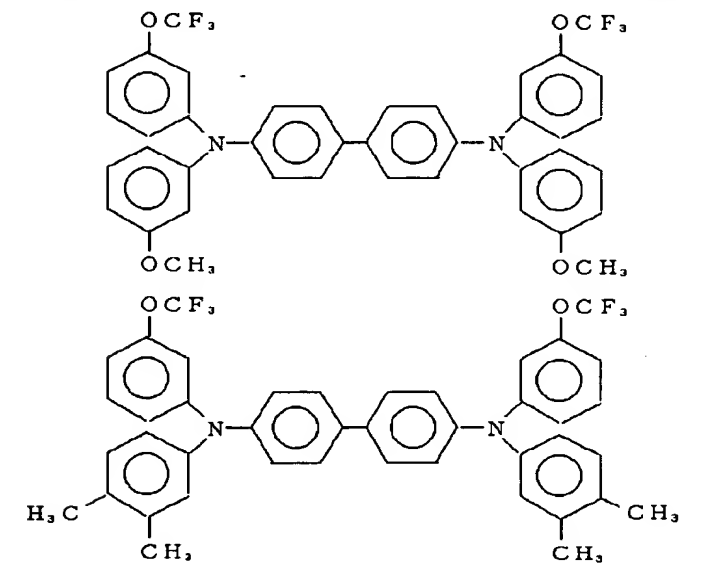


14

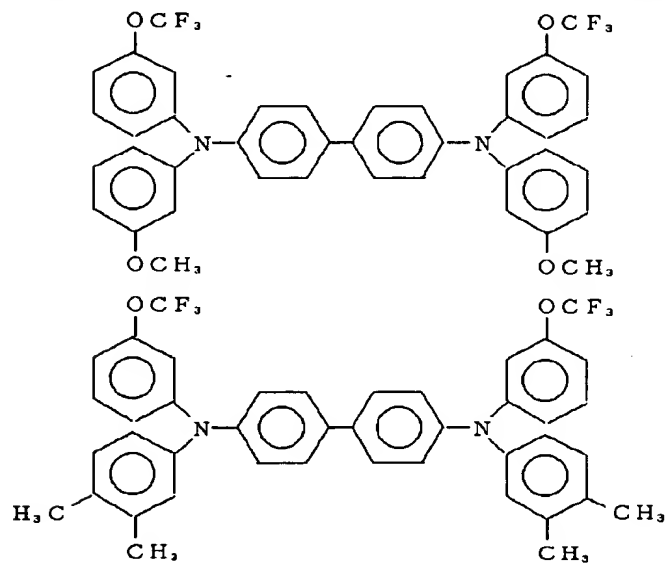
(I-21)



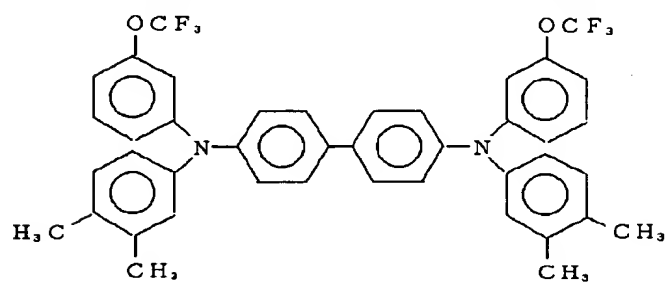
(I-22)



(I-23)



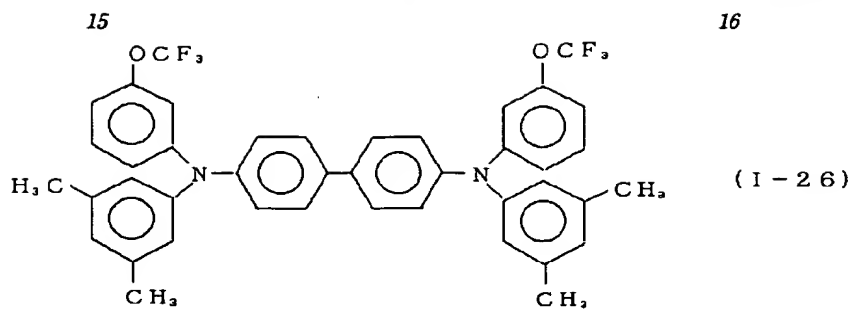
(I-24)



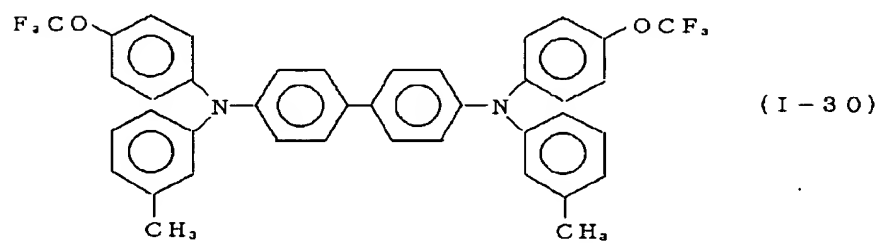
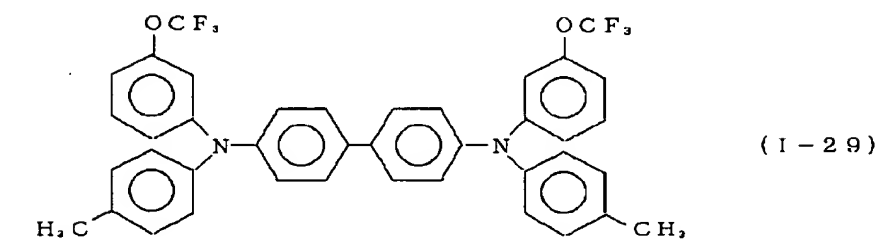
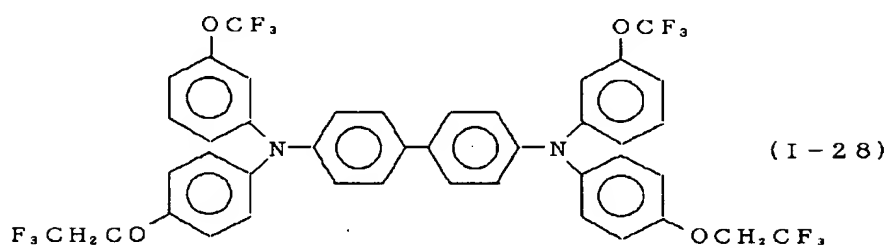
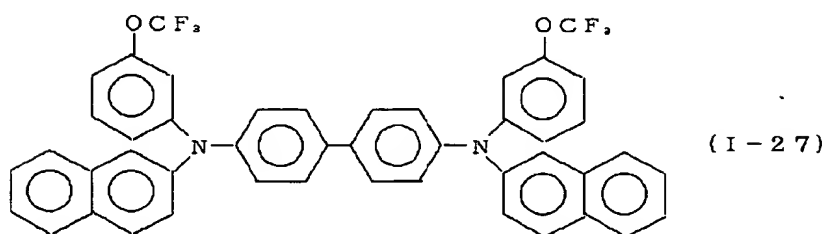
(I-25)

[0016]

[化10]

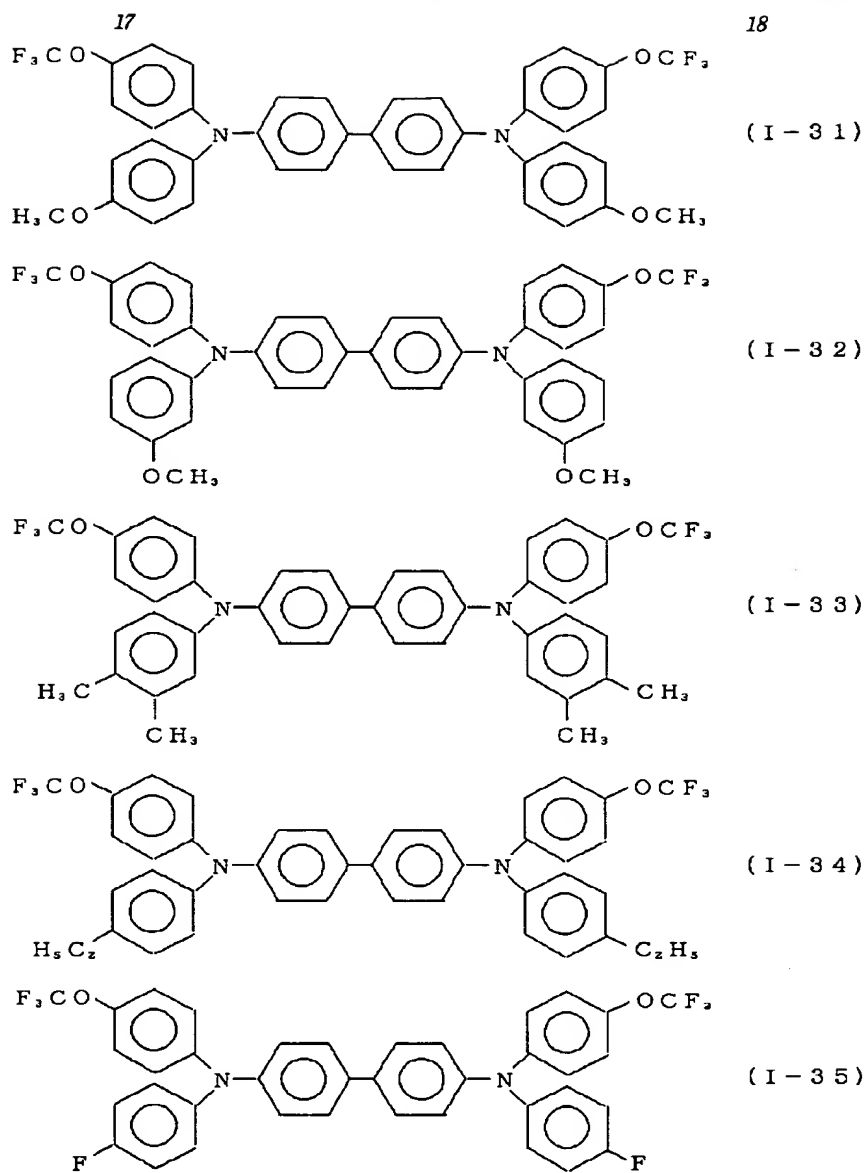


16



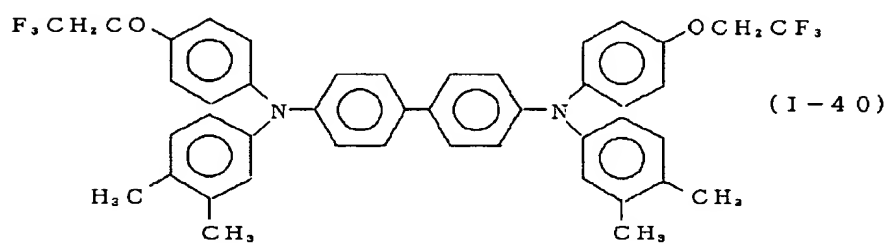
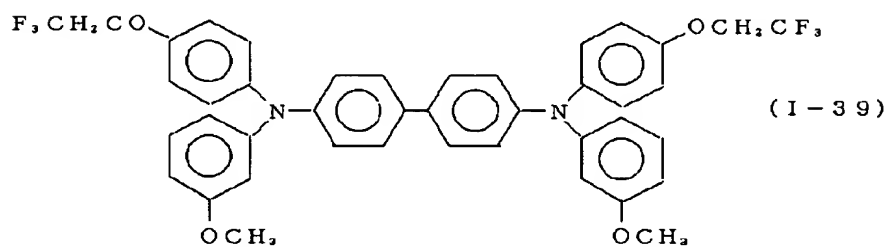
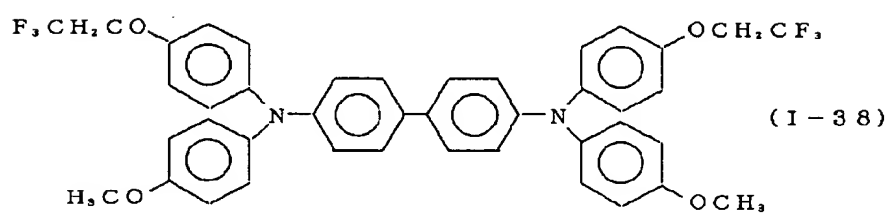
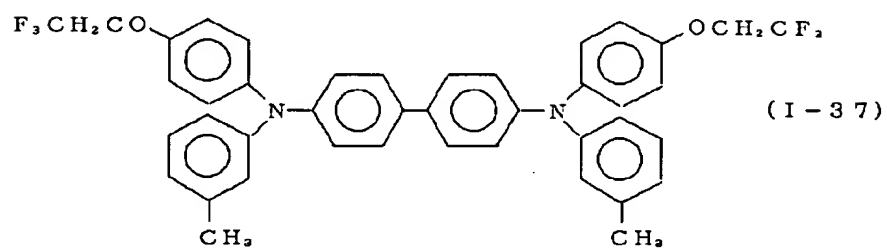
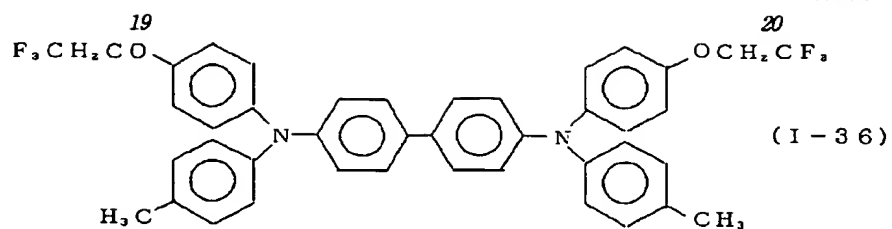
【0017】

【化11】



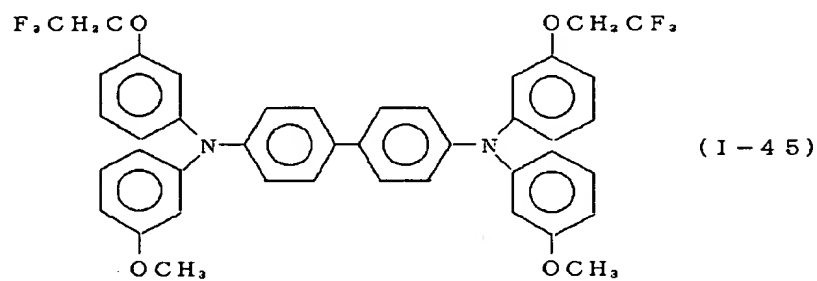
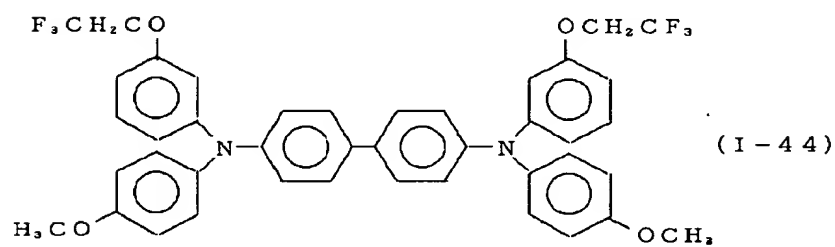
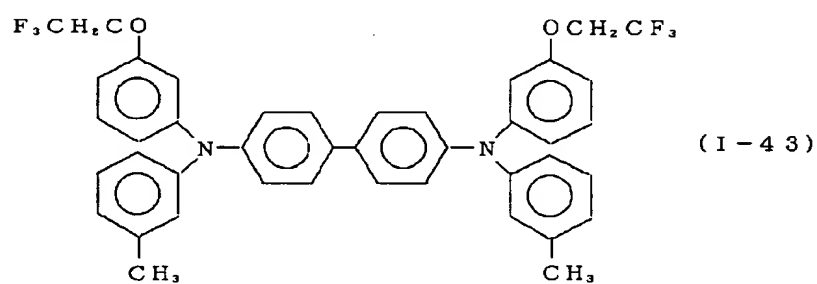
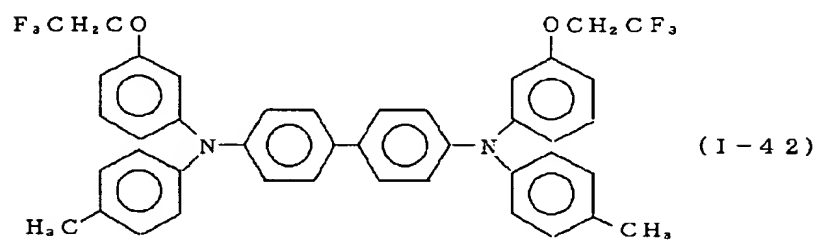
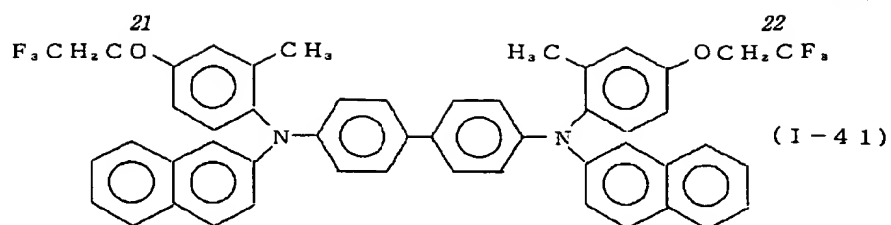
【0018】

【化12】



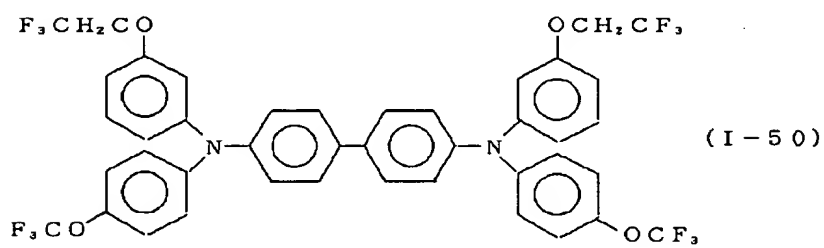
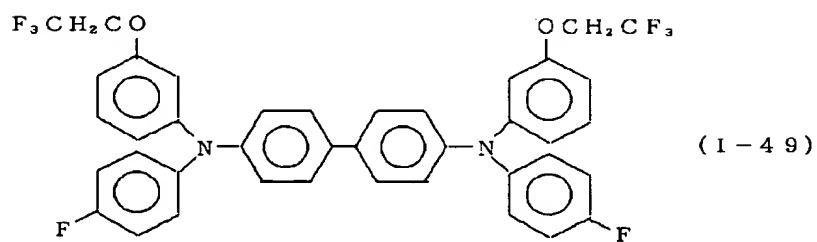
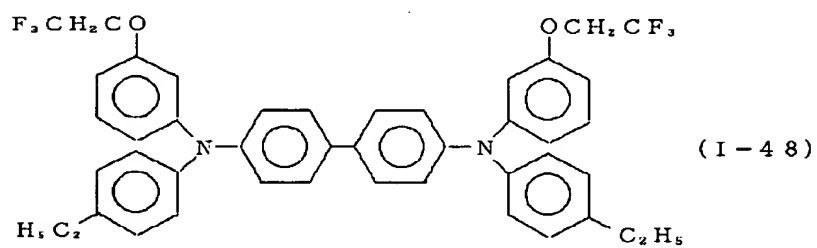
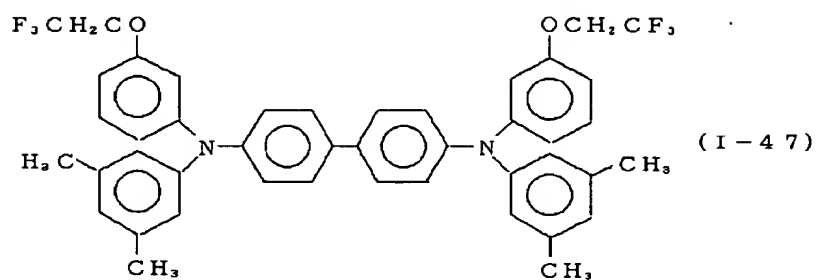
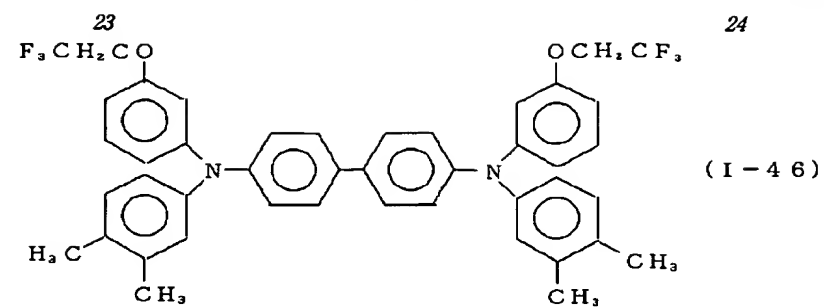
【0019】

【化13】



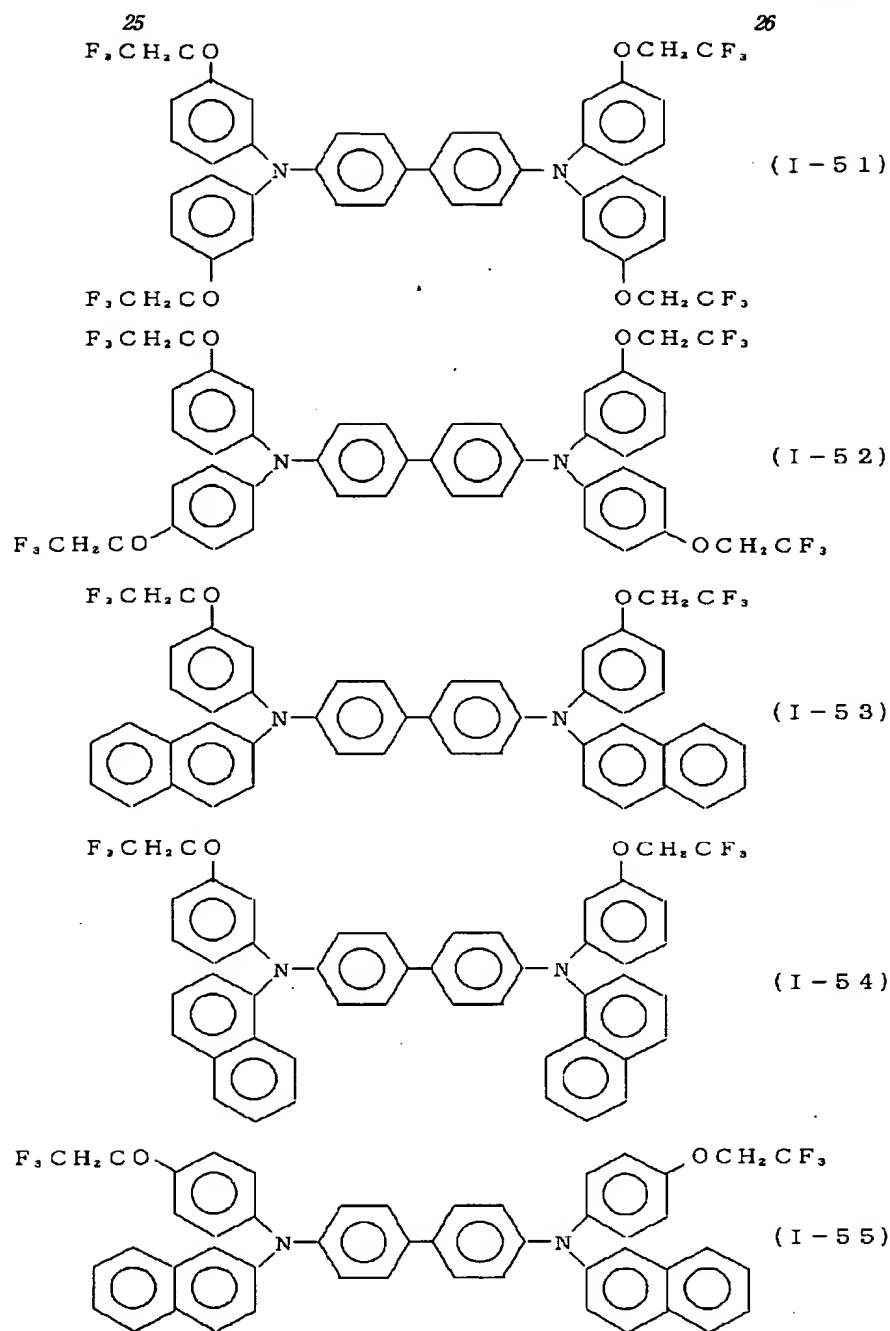
[0020]

[化14]



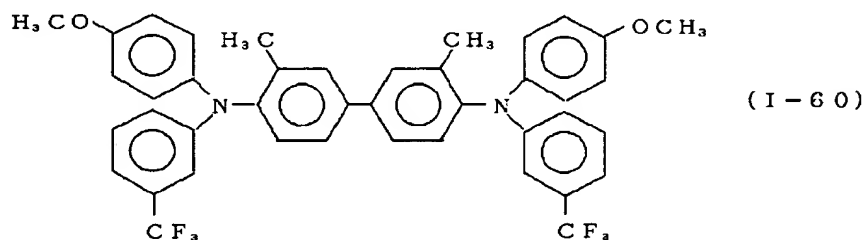
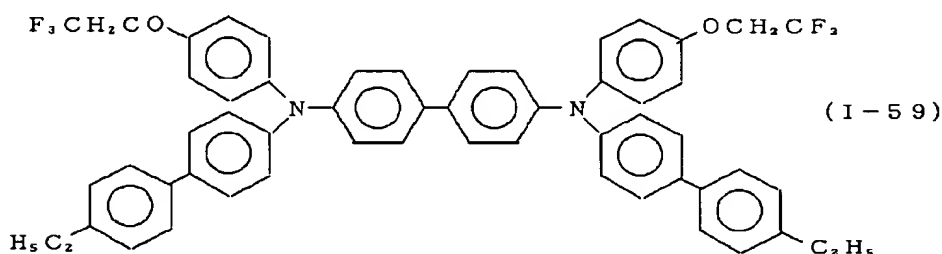
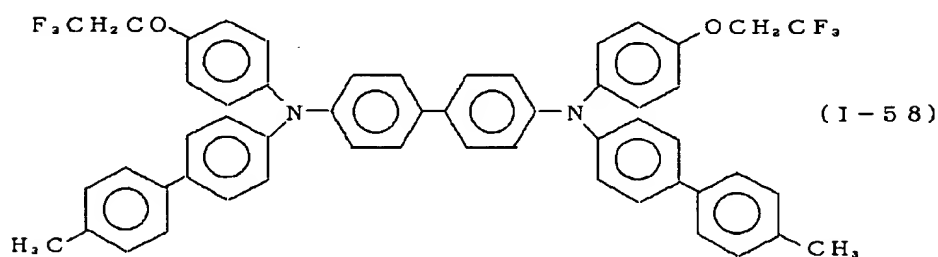
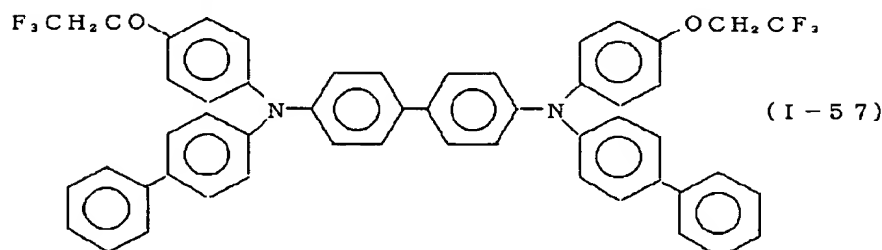
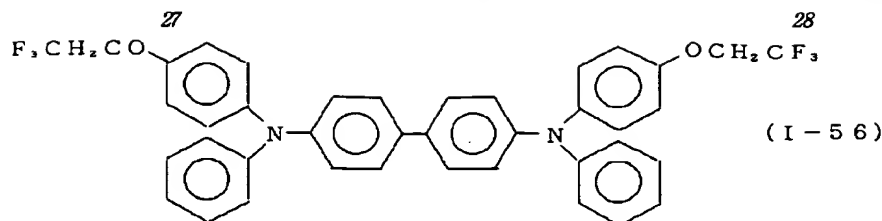
【0021】

【化15】



【0022】

【化16】



【0023】一般式(I)で表わされる含フッ素N, N, N', N'-テトラアリールベンジジン誘導体は、電子写真感光体に含有させ、電荷輸送物質として機能させることができる。

【0024】本発明に係る電子写真感光体製造用塗布液を用いて製造した電子写真感光体は、電荷輸送物質及び電荷発生物質が混在して含まれる単一層を導電性支持体の上に光導電層を有するものとして構成することができる。また、電荷発生物質と電荷輸送物質とを別個の層に含まれるように形成したいわゆる2層構造層を導電性支持体の上に光導電層を有するものとして構成することも

40 できる。

【0025】即ち、本発明に係る電子写真感光体製造用塗布液は、電荷発生物質と一般式(I)で表わされる含フッ素N, N, N', N'-テトラアリールベンジジン誘導体及び非ハロゲン溶剤を含み、該塗布液を導電性支持体上に塗布して単層型を製造することができる。また、一般式(I)で表わされる含フッ素N, N, N', N'-テトラアリールベンジジン誘導体及び非ハロゲン溶剤を含む塗布液を、導電性支持体上に形成した電荷発生物質を含有する電荷発生層上に塗布して電荷輸送層を形成し、積層型電子写真感光体を製造することができ

50

る。さらに、導電性支持体と上記光導電層の間に下引き層を設けることもできる。

【0026】光導電層には、既知の結合剤、可塑剤、流動性付与剤、ピンホール抑制剤等の添加剤を使用することができる。結合剤としては、例えば、スチレン-アクリル系共重合体、アクリル系樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート共重合体、ポリビニルアセタール樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニル-アクリル酸エステル系共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、ポリケトン樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ(p-ビニルフェニル)アントラセン、ポリアミド樹脂、ポリビニルピレン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリホルマール樹脂、ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキサイド)等があげられる。中でも、ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート共重合体、ポリビニルアセタール樹脂、ブチラール樹脂、シリコン樹脂、ポリホルマール樹脂、ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキサイド)が好しく、特に、ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート共重合体、ポリビニルアセタール樹脂が好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0027】結合剤としてまた、熱及び/又は光によって架橋する熱硬化型及び光硬化型樹脂も使用できる。いずれにしても絶縁性で通常の状態で被膜形成能を有する樹脂及び/又は光によって硬化し被膜を形成する樹脂であれば特に制限はない。

【0028】可塑剤としては、例えば、ビフェニル、3,3',4,4'-テトラメチル-1,1'-ビフェニル、3,3'',4,4''-テトラメチル-p-ターフェニル、3,3'',4,4''-テトラメチル-m-ターフェニル、ハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタレン、ジブチルフタレート等があげられる。

【0029】流動性付与剤としては、例えば、モダフロ- (モンサントケミカル社製)、アクロナール4F (バsf社製) DC3PA (トーレ・シリコン社製)、FC-170C、FC-430、FC-431 (いずれも3M社製)、等があげられる。ピンホール抑制剤としては、例えば、ベンゾイン、ジメチルテレフタレート等があげられる。

【0030】これらは適宜選択して使用され、その量も適宜決定されればよい。

【0031】一般式(I)で表される含フッ素N, N, N', N'-テトラアリールベンジジン誘導体以外の電荷輸送物質を併用することができるが、その配合割合は、一般式(I)で表わされる含フッ素N, N, N',

N'-テトラアリールベンジジン誘導体による電子写真特性の向上を損なわないために該誘導体1重量部に対して1重量部以下が好ましく、特に0.25重量部以下が好ましい。

【0032】光導電層に含まれる上記の電荷発生物質としては、Si, Se, As₂S₃, Sb₂S₃, Sb₂Se₃, CdS, CdSe, CdTe, ZnO, α型、β型、τ型、χ型等の各種結晶型の無金属フタロシアニ染料、銅フタロシアニン、アルミニウムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、コバルトフタロシアニン等の金属フタロシアニン及びナフタロシアニン染料、アゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、キナクリドン染料、ペリレン染料、多環キノン染料、スクアリック酸メチン染料、アズレン染料、ピロピロール染料などがあげられる。

【0033】染料としては、これらの他に、例えば、特開昭47-37453号公報、特開昭47-37544号公報、特開昭47-18543号公報、特開昭47-18544号公報、特開昭48-43942号公報、特開昭48-70538号公報、特開昭49-12311号公報、特開昭49-105536号公報、特開昭50-75214号公報、特開昭50-92738号公報、特開昭61-162555号公報、特開昭63-20365号公報、特開平1-45474号公報、特開平2-175763号公報等に開示されるものがある。中でも、無金属フタロシアニン及び又はチタニルフタロシアニンが好ましい。さらに、二種以上のフタロシアニンから成る組成物も好ましい。

【0034】単層型電子写真感光体を製造する場合、電荷発生物質に対する電荷輸送物質の配合量は前者1重量部当り、後者1~10重量部が一般的である。好ましくは前者1重量部当り後者1~5重量部である。結合剤の使用量は、電荷発生物質1重量部当り1~3重量部であり、3重量部を越えると電子写真特性が低下する傾向がある。その他、上記添加剤は、電荷発生物質に対して数重量%以下で適宜使用される。また、光導電体層全体の厚さとしては5~100μmとするのが一般的である。しかし、最終的には光感度即ち帯電特性を損なわないように配慮して決定するのが望ましい。

【0035】一方、積層型電子写真感光体を製造する場合、電荷発生層は、前記電荷発生物質を真空蒸着法により形成又は電荷発生物質と結合剤を含有する塗布液を塗布乾燥させることにより形成できる。

【0036】電荷発生層に電荷発生物質とともに含まれる結合剤としては、前記結合剤のうちポリエステル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニル-アクリル酸エステル系共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、シリコン樹脂、フェノール樹脂が好ましく、特に、ポリエステル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂が好ましい。

31

【0037】本発明における電荷発生層に用いられるポリエステル樹脂の具体例としては、バイロン200、バイロン290（ともに東洋紡（株）商品名）などがあげられる。

【0038】さらに、本発明における電荷発生層に用いられるポリビニルアセタール樹脂の具体例としては、エスレックBL-S、エスレックBM-1、エスレックBM-2、エスレックBM-S、エスレックBH-3、エスレックBH-S、エスレックKS-1、エスレックKS-5（すべて積水化学工業（株）商品名）などがあげられる。また、その他の結合剤として、熱及び/又は光によって架橋する熱硬化型及び光硬化型樹脂も前記結合剤と併用することができる。

【0039】前記有機金属顔料又は有機顔料を電荷発生物質として塗布液を作製する場合には、前記結合剤を使用する必要がある、その使用量は、電荷発生物質1重量部当たり通常0.5～3重量部であり、3重量部を越えると電子写真特性が低下する傾向がある。その他、前記添加剤は、電荷発生物質に対して数重量%以下で適宜使用される。また、電荷輸送層は、一般式(I)で表わされる含フッ素N、N、N'、N'-テトラアリアルベンジン誘導体は結合剤への溶解性が優れるので、上記の結合剤を電荷輸送物質である該誘導体1重量部当たり0.5～3重量部用いることができる。その他前記添加剤は上記電荷輸送物質1重量部に対して0.05重量部以下で適宜使用される。電荷発生層の厚さは通常0.01～10μm、好ましくは0.1～5μmとされる。0.01μm未満では、電荷発生層を均一に形成するのが困難になることがあり、10μmを越えると電子写真特性が低下する傾向がある。また、電荷輸送層の厚さは通常5～50μm、好ましくは10～35μmとされる。5μm未満では初期電位が低下しやすく、50μmを越えると感度が低下する傾向がある。

【0040】しかし、いずれの場合も最終的には光感度即ち帯電特性を損なわないように配慮して決定するのが望ましい。光導電層の厚さがあまり厚くなりすぎると層自体の可撓性が低下する恐れがあるので注意を要する。

【0041】積層型電子写真感光体を製造する場合、導電性支持体の上に電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を形成したものが、電子写真特性上好ましいが、電荷発生層と電荷輸送層がこの逆に形成されていてもよい。導電性支持体にはアルミニウム、真ちゅう、銅、金等の金属、金属を蒸着したマイラーフィルムなどが用いられる。

【0042】導電性支持体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する単一層あるいは電荷発生層及び電荷輸送層からなる二層を形成するには、各層の成分をアセトン、メチルエチケトン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、1、4-ジオキサン等のエーテル系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、メチルセロソル

32

ブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤等の溶剤に均一に溶解または分散させたのち、導電性支持体上に塗布乾燥することができる。このうち、電荷発生層または電荷輸送層が形成されたのち、その上に電荷輸送層または電荷発生層を同様に塗布乾燥して二層（積層）構造とすることができる。

【0043】塗布乾燥は、例えばアプリケーション塗工法、浸漬塗工法、ドクターブレード塗工法等を用いて所定の膜厚に塗工し、15分間自然乾燥させた後、50～150℃で30～90分間乾燥して行うことができる。

【0044】本発明の電子写真感光体製造用塗布液を用いて製造される電子写真感光体は、さらに導電性支持体と光導電層間に下引き層を有してもよい。該下引き層には、熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、メラミン樹脂、カゼイン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂などがあげられるが、ポリアミド樹脂が好ましい。ポリアミド樹脂としては、具体的には、トレジンMF30、トレジンF30、トレジンEF30T（以下帝国化学産業（株）製ポリアミド樹脂の商品名）、M-1276（日本リルサン（株）製ポリアミド樹脂の商品名）等がある。

【0045】下引き層に含有されるこれらの樹脂は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。ポリアミド樹脂を使用して下引き層を設ける場合は、熱硬化性樹脂及び硬化剤をポリアミド樹脂と併用することが好ましい。熱硬化性樹脂及び硬化剤の併用によって下引き層の耐溶剤性及び膜の強度は向上し、下引き層の上に光導電層を設ける際に光導電層形成用溶液中の溶媒等によるダメージを受けにくくなる。

【0046】熱硬化性樹脂としては、例えば、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性樹脂が使用でき通常の状態では被膜を形成できる熱硬化性樹脂であれば特に制限はない。これらは熱可塑性樹脂に対して300重量%以下で使用するのが好ましい。

【0047】硬化剤としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸などのカルボン酸や、カルボン酸を有するアミドのオリゴマーなどがあげられる。これらは、前記熱硬化性樹脂に対して20重量%以下で使用するが好ましい。

【0048】下引き層を形成する方法としては、例えば、熱可塑性樹脂、必要に応じて使用される、熱硬化性樹脂、硬化剤等をメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール溶剤とテトラヒドロフラン、1、4-ジオキサン等のエーテル系溶剤の混合溶剤に均一に溶解し、これを導電性基体上に浸漬塗工法、スプレ

一塗工法、ロール塗工法、アプリケーション塗工法、ワイヤバー塗工法等の塗工法を用いて塗工し乾燥して形成することができる。

【0049】下引き層の厚さは、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $5.0\mu\text{m}$ が好ましく、特に $0.05\mu\text{m}$ ～ $2.0\mu\text{m}$ が好ましい。薄すぎると均一な電荷発生層が形成出来ず黒ボチや白ボチが発生する傾向がある。又厚すぎると残留電位の蓄積が大きくなり、印字枚数が増加するに従い印字濃度の低下が発生する傾向がある。

【0050】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0051】溶解度試験

前記した電荷輸送物質（CT材）である一般式（I）で表される含フッ素N, N, N', N'-テトラアリアルベンジジン誘導体の各種溶媒に対する溶解度を表1に示す。溶解度試験は、各材料1ミリモルを秤取し、これに溶媒を加えて10分間振動攪拌した後目視にてその溶解性を調べた。表1に記載の数字は、1ミリモルの各種材料が溶けるのに要した溶媒量であり、数字が小さい程高溶解性であることを示す。

10 【0052】

【表1】

表 1

	C T材	分子量	テトラヒドロフラン(ml)	1,4-ジオキサン(ml)	クロロホルム (ml)	アセトン (ml)	7セトニトリル (ml)
溶 解 度 試 験	I-3	652	1.2	11.0	1.0	10.0	95
	I-4	684	1.2	1.5	1.5	14.0	90
	I-29	684	1.0	1.0	1.0	1.0	80
	I-31	716	2.4	5.0	3.0	50	120
	I-36	712	0.6	1.5	0.5	0.5	50
	I-37	712	0.6	1.0	0.5	0.6	60
	I-56	684	0.7	1.0	1.0	1.0	70
	I-60	713	1.2	3.5	1.5	10	90
	2Me-TPD	516	4.5	10	2.0	不 溶	不 溶
比 較 溶 解 度 試 験	4Me-TPD	544	10	20	3.0	不 溶	不 溶
	6Me-TPD	572	4.0	6.0	1.0	不 溶	不 溶

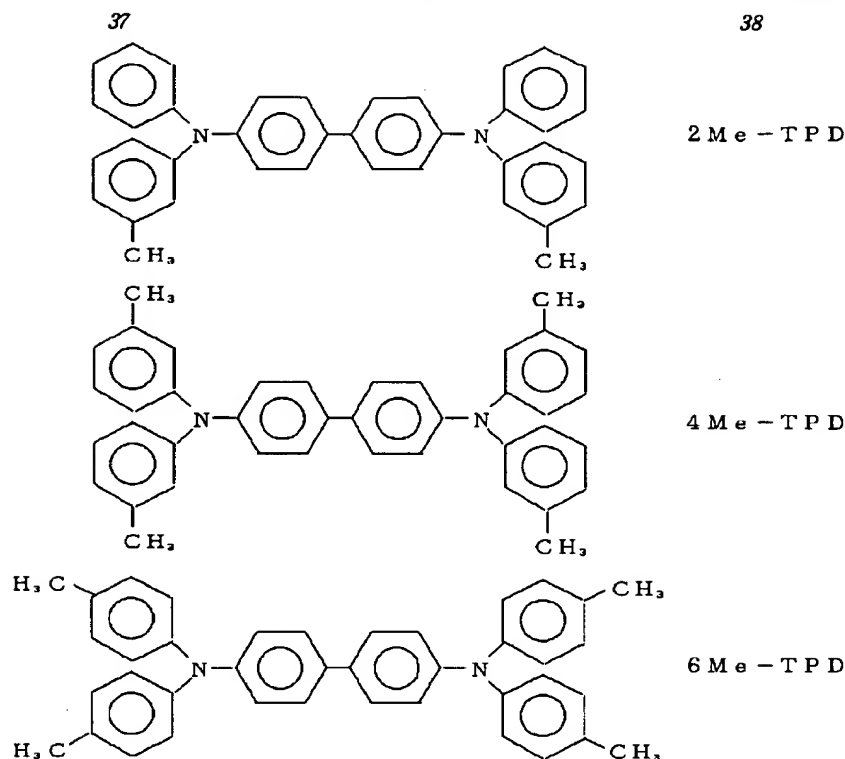
【0053】比較溶解度試験

本発明の範囲外であり、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を含まない下記のN, N', N'-テトラアリールベンジジン誘導体(2Me-TPD、

4Me-TPD、6Me-TPD)について上記と同様の溶解度試験を行った。結果を表1に示す。

【0054】

【化17】



【0055】

【製造例】チタニルフタロシアニン0.75gと塩化インジウムフタロシアニン0.25gからなるフタロシアニン混合物1gを硫酸50mlに溶解し室温で30分攪拌した後、これを氷水で冷却したイオン交換水1リットルに約40分で滴下し再沈させた。さらに冷却下で1時間攪拌後、一昼夜放置した。デカンテーションにより上澄み液を除去後、遠心分離により沈殿物を得た。この沈殿物をイオン交換水で6回洗浄した。6回洗浄後の洗浄水のpH及び伝導率を測定した。pHの測定には、横河電機社製モデルPH51を使用した。また、伝導率の測定は、柴田科学器機工業社製モデルSC-17Aを使用した。洗浄水のpHは3.3、伝導率は、65.1 μ S/cmであった。その後、メタノールで3回洗浄した後60℃で4時間真空加熱乾燥した。つぎにこの生成物1gをイソプロピルアルコール10mlに入れ加熱攪拌(150℃, 8時間)し、ろ過後メタノールで洗浄して60℃で4時間真空加熱乾燥しチタニルフタロシアニンと塩化インジウムフタロシアニンからなるフタロシアニン組成物を得た。

【0056】実施例1～8

τ 型無金属フタロシアニン(東洋インキ社製)1重量部、ポリエステル樹脂(V-200, 東洋紡社製)1重量部及びテトラヒドロフラン48重量部を混合し、この混合液をボールミル(日本化学陶業製3寸ポットミル)を用いて8時間混練した。得られた分散液をアプリケーションによりアルミニウム板(100mm \times 700mm、厚さ0.1mm)上に塗布し、120℃で30分間乾燥して厚

さ0.5 μ mの電荷発生層を形成した。

【0057】次に、下記第2表に示した一般式(I)で表わされる含フッ素N, N, N', N'-テトラアリアルベンジジン誘導体(CT材)1.2重量部及びビフェノールA型ポリカーボネート樹脂(GE社製、レキサン141)1.8重量部をテトラヒドロフラン17gに溶解して得られた塗布液をアプリケーションにより上記基板の電荷発生層上に塗布し、120℃で1時間乾燥して厚さ18 μ mの電荷輸送層を形成して電子写真感光体を得た。

【0058】電子写真感光体の電子写真特性をシンシア30HC(緑屋電気製)を用いて測定し、結果を表2に示した。なお、コロナ帯電方式で感光体を-650Vまで帯電させ、780nmの単色光を50mS感光体に露光し種々の特性測定を行った。表2中の特性の定義は、以下の通りである。感度(E_{50})は、初期帯電電位-650Vを露光0.2秒後に半減させるのに要する780nmの単色光の照射エネルギー量であり、残留電位(V_r)は、同波長の20mJ/m²の単色光を50mS露光し、露光0.5秒後に感光体の表面に残る電位である。暗減衰率(DDR)は、感光体の初期帯電電位-650Vと初期帯電後1秒放置後の表面電位 V_1 (-V)を用いて($V_1/650$) \times 100と定義した。光応答性($T_{1/2}$)は、780nmの20mJ/m²の単色光を50mS露光し、初期帯電電位-650Vを半減させるのに要する時間(秒)と定義した。

【0059】

【表2】

表 2

	CT材	E_{50} (mJ/m ²)	V_T (-V)	DDR (%)	$T_{1/2}$ (mS)
実施例1	I-3	3.9	74	87.3	15.2
実施例2	I-4	3.9	73	87.5	15.5
実施例3	I-29	3.9	69	88.5	15.0
実施例4	I-31	4.0	71	87.1	16.0
実施例5	I-36	3.8	55	89.9	13.0
実施例6	I-37	3.7	20	90.2	12.5
実施例7	I-56	3.8	61	88.3	15.0
実施例8	I-60	3.9	72	87.4	15.4
比較例1	2Me-TRD	5.2	95	83.1	19.5
比較例2	4Me-TRD	10.3	250	83.2	102.1
比較例3	6Me-TRD	4.9	86	84.5	18.0

【0060】比較例1～3

実施例1において含フッ素N, N, N', N'-テトラ
アリールベンジジン誘導体に代えて前記2Me-TP
D、4Me-TPD及び6Me-TPDを用いた以外は
実施例1に準じて電子写真感光体を作製し特性を評価し
た。結果を表2に示した。

【0061】実施例9～16

実施例1～8の電荷輸送用塗布液の調製においてビスフ

ェノールA型ポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学
（株）製、Z-200）及び溶媒テトラヒドロフランに
代えてビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂及び
1, 4-ジオキサンを用いて電子写真感光体を作製し特
性を評価した。結果を表3に示した。

【0062】

【表3】

表 3

	CT材	E_{50} (mJ/m ²)	V_r (-V)	DDR (%)	$T_{1/2}$ (mS)
実施例9	I-3	3.8	64	85.9	14.1
実施例10	I-4	3.8	66	86.3	13.9
実施例11	I-29	3.8	60	87.1	14.3
実施例12	I-31	3.9	72	85.0	15.5
実施例13	I-36	3.7	52	86.3	12.9
実施例14	I-37	3.4	21	88.2	12.8
実施例15	I-56	3.6	46	86.7	13.2
実施例16	I-60	3.8	65	87.3	14.1
比較例4	2Me-TRD	12.5	265	83.3	120.5
比較例5	4Me-TRD	14.7	280	82.1	146.5
比較例6	6Me-TRD	4.8	82	84.9	17.1

【0063】比較例4～6

実施例9において含フッ素N, N, N', N'-テトラアリールベンジジン誘導体に代えて前記2Me-TPD、4Me-TPD及び6Me-TPDを用いた以外は実施例9に準じて電子写真感光体を作製し特性を評価した。結果を表3に示した。

【0064】実施例17～24

実施例1において τ 型無金属フタロシアンに代えて製造例に示したチタニルフタロシアンと塩化インジウムフタロシアンからなるフタロシアン組成物を用いた以外は実施例1に準じて電子写真感光体を作製し特性を評価した。結果を表4に示した。

【0065】

【表4】

表 4

	CT材	E_{50} (mJ/m ²)	V_r (-V)	DDR (%)	$T_{1/2}$ (mS)
実施例17	I-3	3.7	63	87.1	14.5
実施例18	I-4	3.7	64	88.1	14.8
実施例19	I-29	3.7	60	87.3	14.3
実施例20	I-31	3.9	71	86.9	15.6
実施例21	I-36	3.6	57	87.7	13.3
実施例22	I-37	3.5	54	89.8	11.3
実施例23	I-56	3.6	59	88.3	12.6
実施例24	I-60	3.7	62	87.2	14.4
比較例7	2Me-TRD	5.5	98	82.1	19.2
比較例8	4Me-TRD	11.7	237	84.4	113.7
比較例9	6Me-TRD	5.1	84	84.2	18.3

【0066】比較例7～9

実施例17において含フッ素N, N, N', N'-テトラアリアルベンジジン誘導体に代えて前記2Me-TPD、4Me-TPD及び6Me-TPDを用いた以外は実施例17に準じて電子写真感光体を作製し特性を評価した。結果を表4に示した。

【0067】実施例25～32

実施例9において τ 型無金属フタロシアニンに代えて製造例に示したチタニルフタロシアニンと塩化インジウムフタロシアニンからなるフタロシアニン組成物を用いた以外は実施例9に準じて電子写真感光体を作製し特性を評価した。結果を表5に示した。

【0068】

【表5】

表 5

	CT材	E_{50} (mJ/m^2)	V_r ($-\text{V}$)	DDR (%)	$T_{1/2}$ (mS)
実施例25	I-3	3.7	62	87.9	14.7
実施例26	I-4	3.7	66	88.1	14.5
実施例27	I-29	3.7	63	87.8	14.6
実施例28	I-31	3.9	73	86.3	15.3
実施例29	I-36	3.6	57	89.2	14.0
実施例30	I-37	3.5	55	88.3	12.1
実施例31	I-56	3.6	63	87.3	13.2
実施例32	I-60	3.7	64	88.4	14.8
比較例10	2Me-TRD	11.5	246	83.3	137.3
比較例11	4Me-TRD	13.5	263	84.1	145.7
比較例12	6Me-TRD	5.0	80	83.7	18.8

【0069】比較例10～12

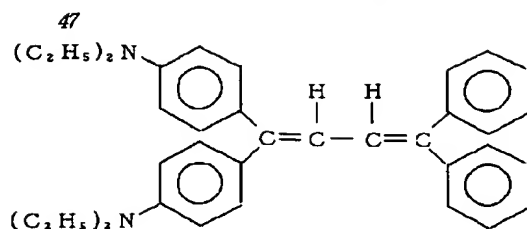
実施例25において含フッ素N, N, N', N'-テトラアリアルベンジジン誘導体に代えて前記2Me-TPD、4Me-TPD及び6Me-TPDを用いた以外は実施例25に準じて電子写真感光体を作製し特性を評価した。結果を表5に示した。

【0070】比較例13～15

実施例25において含フッ素N, N, N', N'-テトラアリアルベンジジン誘導体に代えて下記に示すブタジエン誘導体及びヒドラゾン誘導体を用いた以外は実施例25に準じて電子写真感光体を作製し特性を評価した。結果を表6に示した。

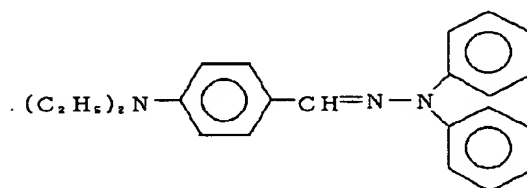
【0071】

【化18】

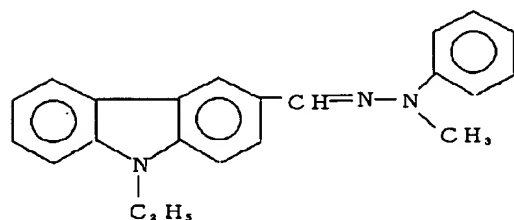


48

N-1



N-2



N-3

【0072】

* * 【表6】

表 6

	CT材	E ₅₀ (mJ/m ²)	V _r (-V)	DDR (%)	T _{1/2} (mS)
比較例13	N-1	7.4	109	79.6	35.4
比較例14	N-2	19.3	275	83.4	150.3
比較例15	N-3	18.7	291	84.3	163.7

【0073】含フッ素N, N, N', N'-テトラアリアルベンジジン誘導体又はフッ素を含まないN, N, N', N'-テトラアリアルベンジジン1.2重量部及びビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学(株)製、Z-200)1.8重量部にテトラヒドロフラン又は1,4-ジオキサン17gを加え電荷輸送層用塗布液を調整した。2Me-TPD/1,4ジオキサン、4Me-TPD/1,4ジオキサン及び4Me-

TPD/テトラヒドロフランは、初期の段階でわずかに結晶が析出した。I-36、I-37、I-56、2Me-TPD/テトラヒドロフラン、6Me-TPD/テトラヒドロフラン及び6Me-TPD/1,4ジオキサンの塗布液を、遮光下室温で放置し、塗布液の安定性を目視にて判定した。これらの結果を表7に示した。

【0074】

【表7】

表 7

CT材	溶 剤	溶解度	安 定 性				
			1日後	10日後	30日後	60日後	90日後
I-36	テトラヒドロフラン	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	1,4-ジオキサン	良好	良好	良好	良好	良好	良好
I-37	テトラヒドロフラン	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	1,4-ジオキサン	良好	良好	良好	良好	良好	良好
I-56	テトラヒドロフラン	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	1,4-ジオキサン	良好	良好	良好	良好	良好	良好
2Me-TPD	テトラヒドロフラン	良好	良好	結晶析出	—	—	—
	1,4-ジオキサン	結晶析出	—	—	—	—	—
4Me-TPD	テトラヒドロフラン	結晶析出	—	—	—	—	—
	1,4-ジオキサン	結晶析出	—	—	—	—	—
6Me-TPD	テトラヒドロフラン	良好	良好	結晶析出	—	—	—
	1,4-ジオキサン	良好	良好	結晶析出	—	—	—

【0075】

【発明の効果】含フッ素N, N, N', N'-テトラアリールベンジジン誘導体と非ハロゲン溶剤を少なくとも

含有する電子写真感光体製造用塗布液から製造された電子写真感光体は、高感度で光応答性も速い優れた電子写真特性を有するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 板垣 幹男

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 松井 恵

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内